

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-059646

(43)Date of publication of application : 17.05.1977

(51)Int.CI.

C08L 59/00
C08K 5/13
C08K 5/16

(21)Application number : 50-135546

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 11.11.1975

(72)Inventor : SUGIO AKITOSHI
OTSUKI RYOJI
UMEMURA TOSHIKAZU
MIZUTANI MAKOTO

(54) POLYACETAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Title composition having excellent heat stability and resistance to oxidation, and fairly good retention of color, consisting of a terminal-stabilized acetal homopolymer or copolymer, and specific multi-component stabilizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



特許願

昭和 50 年 11 月 11 日

特許庁長官 芹澤文雄

1. 発明の名称

ソイエフ
ポリアセタール樹成物

2. 発明者

住所 埼玉県大里市大字柏原 582-155
氏名 杉 塚 春 俊 (ほか 5 名)

3. 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 志 稔 一 相川 勝 吉
(電話番号 263-5125-5130)

4. 送付書類の目録

(1) 明細書
(2) 請書 説明
(3) 附 1 面



50 135546



明細書

1. 発明の名称

ポリアセタール樹成物

2. 特許請求の範囲

オキシメチレン基からなり末端安定化された重合体またはオキシメチレン基を主体とし安定部分が末端となるように接着された共重合体に(1)アルキレンウレタン類、(2)多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、および(3)ヒンダードフェノール類を添加してなる安定化されたポリアセタール樹成物

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアセタールの熱安定化および抗酸化性の改良に関する。詳しくは(1)アルキレンウレタン類、(2)多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、および(3)ヒンダードフェノール類を末端安定化されたポリアセタールに添加して得られるすぐれた熱安定性、抗酸化性を示し且つ良好なる色調を維持することのできるポ

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑯ 特開昭 52-59646

⑯ 公開日 昭 52. (1977) 5. 17

⑯ 特願昭 50-135546

⑯ 出願日 昭 50. (1975) 11. 11

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

6746 48

7144 48

⑯ 日本分類

250B/1
261/1A232.2/

⑯ Int. Cl.

C08L 69/00
C08K 5/13
C08K 5/16

識別記号

CAB
CAB

リアセタール樹成物に関するものである。

一般に公知の方法で製造されたポリアセタールは末端基からの解重合を保護するため、単独重合体の場合はアセチル化、エーテル化、ケレン化などの方法で末端基を封鎖することにより、また主鎖にオキシメチレン基以外の基を導入したオキシメチレン共重合体は、此を安定末端まで分解することにより熱安定化されるがこれだけでは実用上充分でないので更に熱安定剤、酸化防止剤を該末端安定化されたポリアセタールに添加して、安定化され実用に供せられている。

ポリアセタールの安定剤としてはフェノール系酸化防止剤、好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤とポリアミド、コポリアミド、ポリエスケルアミド、尿素、尿素類等体、ウレタン類、ポリビニルヒドロイド、ジカルボン酸ジアミド、ヒドラン、ヒドラジド、アミジン化合物、アミン類またはたんぱく質などの含チオ素化合物系熱安定剤とを組合せて用いるの

特にヘキサメチレンジイソシアートとオリメチレンジリコールとのポリウレタンが用いられている。また、公開3,9-8071 2頁にアルキレンジウレタン化合物とエノール系硬化防止剤の組合せの記載がある。しかしながらこれらの安定剤をポリアセタールに添加し空気中で加熱するとポリアセタールは着色を生じ必ずしも好ましい安定剤であるとは言い難い。

また特公昭3,6-3,886に多塩基性カルボン酸アミドを熱安定剤としてポリアセタールに添加することが提案されているが本発明者らの検討によると、多塩基性カルボン酸アミド単独もしくは、これとヒンダードフエノール系抗酸化剤とを組合せてポリアセタールに添加し窒素気流中200℃で加熱処理するとポリアセタールの分子量低下が確認された。したがつてこれらも十分なる安定剤とは認め難い。

また米国特許2,893,972には尿素または尿素誘導体を熱安定剤として用いることが提案されているが尿素もしくは尿素誘導体の単独、

が一般的である。

特にポリアミドとヒンダードフエノールとの組合せ、またはシアノグアニジンの如きアミジン化合物とヒンダードフエノールとの組合せは、ポリアセタールの安定化に対して良好な組合せの安定剤として用いられる。しかしながら著者は末述処理したポリアセタール単独重合体に対して優れた安定化効果を示すものの、アセタール共重合体に対しては相溶性も良好でなく、必ずしも満足された安定化効果を示さない。また後者の場合もアセタール共重合体に対しては安定化効果があるが単独重合体に対しては満足された安定化効果を示すとは言い難い。この様に従来の組合せによる安定剤はポリアセタールの安定剤として単独重合体または共重合体の相方に卓越した安定化効果を賦与せしめるものは見当らなかつた。

またウレタン類を熱安定剤として用いることは、特公昭3,8-2,4563および特公昭3,9-1,522に開示されておりポリウレタン化合

またはこれらとヒンダードフエノール系硬化防止剤を組み合わせてポリアセタールに添加しても、十分な熱安定性は得られなかつた。

そこで本発明者らはポリアセタールの安定剤として優れ且つ該ポリアセタールを熱及び酸化劣化気に曝されても着色を生じせしめぬような安定剤を得るべく種々検討した。その結果(ア)アルキレンウレタン類、(b)多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、および(3)ヒンダードフエノールからなる多元系安定剤がポリアセタールの単独重合体または共重合体に対し各々単独の添加からは全く予期できない高い熱及び酸化安定化効果を示すことを見出すと共にこの安定剤の添加されたポリアセタールは空気中において200℃以上に加熱処理しても全く着色を生じないことを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明においてアルキレンウレタン類とは、多官能性アルコール、例えばエチレンジリコール、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリ

コール、1,3-プロピレンジリコール、1,2-プロピレンジリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、エリスリトール、ベンタエリスリトールと脂肪族または芳香族インシシアートの反応生成物である。さらに具体的には、(1)1-ブタンジオールとフェニルイソシアートの反応生成物、(2)1-ブタンジオールとオクタデシルイソシアートの反応生成物、エチレンジリコールとフェニルイソシアートとの反応生成物などが挙げられる。好ましいアルキレンウレタン類は融点50℃以上220℃以下を持つものである。

多塩基性カルボン酸アミドとしては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アシビン酸、セバチ酸、フマール酸、アスコニクト酸、イタコン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などが挙げられる。

ヒンダードフエノール類としては、たとえば2,6-ジ-2-メチル-4-メチルフエノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第3

昭52-59646(3)

エーテル化、ウレタン化等の末端処理をし、または主鎖中に導入された安定な構成部分が末端になるまで不安定な構成部分を分解することによって安定化されたものである。

以下に本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明は実施例によりその範囲を制限されるものではない。実施例中の%はすべて質量%である。

実施例1~2

ジーニーブチルジラウレートを溶解せしめたロー・ヘヤサン中に純度99.9%のホルムアルデヒドガスを吹き込んで混合せしめてポリアセタールを得た。次いで常法により無水酢酸中でその末端OH基をアセチル化した。此の末端処理したポリアセタールの粘度(2%ノービネン含有)トルルフエノール中6.0mlで測定)は[η]=1.70dl/gであつた。此のアセタールホモポリマーに下記式(I)、(II)で表わされるアルキレンケレタン、マロン酸ジアミド及びヒ

ブチルフエノール、市販のヒンダードフエノールであるアンチオキシダント2246、アンチオキシダント425、アンチオキシダント703、イルガノフクス1035、イルガノフクス1010、イルガノフクス1098、イルガノフクス259、イルガノフクス1076、イルガノフクス1093、イルガノフクス1890、イルガノフクス565、キスビン327、アイオノフクス100、アイオノフクス530、アイオノフクス220(いずれも商品名)などが挙げられる。

本発明においては上記安定剤は通常ポリアセタールに対し各々0.1質量%以上1.0質量%以下の量使用されるが特に制限はない。

本発明においてポリアセタールとは実質的にオキシメチレン過酸よりなる高重合度ポリオキシメチレンまたはオキシメチレン共重合体である。これらはホルムアルデヒドやトリオキサンをそれぞれ単独に重合させまたは他の单量体と共に重合させることによって得られ、アセチル化、

ヒンダードフエノールを第一表に示すととき量で添加した。此等の組成物を200℃20分間エーダーにて加熱混練し冷却固化後ポリマーを粉砕し空気中222℃に於いて30分間加熱した。その際の平均重量減少温度E₂₂₂(%/分)及び粘度(dl/g)及びポリマーの着色状況を合せて第一表に示した。

比較の為に公知の熱安定剤及び抗酸化剤を組合せて同様にポリアセタールに加えた場合の結果も第一表に示した。



第一表

| 実施例 | 添加安定剤 種 類 | 添加量 kg | K ₂₂₂ (%/分) | [η] (dl/g) | 着色 | - | |
|------|--|-------------------|---------------------------|---------------|-----|---|---|
| | | | | | | 1 | 2 |
| 実施例1 | アルキレンケレタン(I) マロン酸ジアミド 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフエ ノール) | 0.5 0.2 0.5 | 0.030 1.69 | 1.70 | 白色 | | |
| 実施例2 | アルキレンケレタン(I) マロン酸ジアミド イルガノフクス1098 | 0.5 0.2 0.5 | 0.021 1.70 | 1.70 | 白色 | | |
| 比較例1 | シアノアミニジン 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフエ ノール) | 0.5 0.5 | 0.112 1.53 | 1.53 | 黄色 | | |
| 比較例2 | アルキレンケレタン(I) 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフエ ノール) | 0.5 0.5 | 0.055 1.67 | 1.67 | 淡褐色 | | |

化剤を組み合わせて添加した場合も検討した。

これらの結果を第二表に示した。



第二表

| 実験番 | 添加安定剤 | | K ₂₂₂ [9] (%/分) | 着色 |
|------|--|---------|----------------------------|--------|
| | 種類 | 添加量 (%) | | |
| 実験例3 | アルキレンウレタン(I) | 0.5 | | |
| | マロン酸ジアミド | 0.2 | 0.030 | 152 白色 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | | |
| 実験例4 | アルキレンウレタン(I) | 0.3 | | |
| | 尿素 | 0.2 | 0.010 | 153 白色 |
| | イルガノフタス1010 | 0.5 | | |
| 実験例5 | アルキレンウレタン(I) | 0.3 | | |
| | マロン酸ジアミド | 0.2 | 0.006 | 153 白色 |
| | イルガノフタス1098 | 0.5 | | |

実験例3～5

トリオキサンとこれに対して2.5重量%のエチレンオキシドを加熱溶解し、ここに堿化ホウ素ジエチルエーテラートを加えて重合せしめ、得られた共重合体をアミンを含むメタノールにて洗浄したのち乾燥した。この共重合体の恒温粘度は[η]=1.53 (2%α-ビニン含有4-タクロルフェノール中60°Cで測定) であつた。このアセタールコポリマーに、前記の式(I)、(II)で表わされるアルキレンウレタン、または下記式(IV)に示したアルキレンウレタンを添加し、さらにマロン酸ジアミドまたは尿素とヒンダードフェノールを添加しチクン窒素気流にて200°Cで20分間ニードルにて加熱混練し、不安定末端を分解除去して安定化されたアセタールコポリマーを得た。このコポリマーを粉碎し、空気中222°Cにおいて30分間加熱しその時の平均重量減少速度K₂₂₂ (%/分) 及び恒温粘度及び着色を調べた。

比較のためにさらに公知の熱安定剤及び抗酸

| | | | | |
|------|--|-----|-------|---------------|
| 比較例5 | アルキレンウレタン(I) | 0.5 | | 150 淡褐色 融点 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | 0.032 | |
| 比較例4 | マロン酸ジアミド | 0.5 | | 129 白色 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | 0.032 | |
| 比較例5 | 尿素 | 0.5 | | 151 淡褐色 融点 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | 0.029 | |
| 比較例6 | シアノダニアジン | 0.5 | | 153 白色 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | 0.010 | |
| 比較例7 | 尿素 | 0.5 | | 150 白色 |
| | 2,2'-メチレンビス (4-メチル-6- tert-ブチルフェ ノール) | 0.5 | 0.064 | |

特許出願人 三徳瓦斯化学株式会社
代表者 相川泰吉

5. 前記以外の発明者

クラウジングダイク
住所 神奈川県横浜市田端1-23-25
氏名 オオタクマシゲ
大田 良治

カブシク クラウジング
住所 東京都葛飾区新宿5-25-15
氏名 ウメハラトシ
梅村 俊和

カブシク クラウジング
住所 東京都高輪区新宿5-11-14
氏名 イズタニマコト
水谷 麻子